

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA



**Cambios morfológicos y químicos de una nano arcilla tubular
debido a un tratamiento ácido intenso (mezcla sulfo-nítrica).**

Tesina de Licenciatura en Química

Autor: Ricardo Javier Anaya

2018



Realizada en:

**Centro de Tecnología de Recursos Minerales y
Cerámica (CETMIC)**

CCT La Plata – CONICET – CICPBA

Directores:

Dr. Nicolás M. Rendtorff y Dr. Gustavo Suárez

Tutor: Lic. Mariano Cipollone

Agradecimientos

Quiero dar mención y agradecer a muchas personas...

A mis directores y tutor, Dr. Nicolas M. Rendtorff, Dr. Gustavo Suárez y Lic. Mariano Cipollone por su guía y apoyo durante este trabajo.

Al director del CETMIC, Dr. Alberto N. Scian, por darme la oportunidad de trabajar en dicho lugar.

Al CETMIC en general, por toda la ayuda que me brindaron.

A mis amigos.

En especial, a mi novia.

Y dar infinitas gracias a mi familia, que siempre estuvieron a mi lado para que esto sea posible.

Índice

1. Resumen	3
2. Introducción.....	4
2. 1. Presentación del sistema	4
2. 2. Motivación	4
2. 3. Antecedentes.....	6
2. 3.1. Estructura y morfología.....	6
3. Objetivos.....	9
3.1. Objetivos generales.....	9
3.2. Objetivos particulares	10
4. Materiales y métodos.....	10
4.1. Materia prima utilizada.....	10
4.2. Esquema general	11
4.3. Tratamiento químico realizado.....	11
5. Técnicas de caracterización.....	13
5.1. Mineralogía.....	13
5.1.1. Difracción de rayos X (DRX)	13
5.2. Microestructura.....	14
5.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	14
5.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	15
5.3. Medidas térmicas	16
5.3.1. Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG).....	16
5.4. Medidas superficiales.....	16
5.4.1. Potencial-Z	16
5.4.2. Espectroscopía de infrarrojo – Reflectancia total atenuada (FTIR - ATR)	18
6. Resultados y discusión	18
6.1 Difracción de rayos X (DRX).....	18
6. 2. Microestructura	21
6.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	21
6.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	24
6.3. Medidas térmicas	30
6.3.1. Análisis térmico diferencial y Termo gravimétrico (ATD-TG)	30

6.4. Medidas superficiales.....	32
6.4.1. Potencial zeta	32
6.4.2. Espectroscopía de infrarrojo – Reflectancia total atenuada (FTIR - ATR)	33
7. Conclusiones	35
8. Referencias bibliográficas	36

1. Resumen

La halloysita es una nanoarcilla natural de morfología tubular y su fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ es similar a la caolinita. Existen grandes depósitos de este mineral en distintas zonas del mundo. Además, reúne una serie de condiciones y propiedades con respecto a nanotubos sintéticos, como lo es su bajo costo, baja citotoxicidad, grandes producciones a nivel global y una estructura mesoporosa unidimensional, lo que hace que la halloysita sea un excelente material que se puede destinar a distintas aplicaciones tecnológicas como, por ejemplo, biomédicas catálisis, remediación ambiental, carga en plásticos e incluso como nano reactores.

A fin de poder ampliar el espectro de utilización de la halloysita la funcionalización de la misma es una vía que podría ramificarse en muchas aplicaciones diferentes como pueden ser procesos catalíticos específicos, anclaje de fármacos de actividad selectiva y otras aplicaciones a partir de los diferentes grupos funcionales que se podrán generar partiendo de un tratamiento ácido.

Trabajos anteriores estudiaron modificaciones generadas por tratamientos con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, y también por álcalis como el hidróxido de sodio, logrando modificar propiedades de la halloysita como sus diámetros externo e interno.

El objetivo de este trabajo es modificar químicamente, a nivel bulk y superficial, una halloysita comercial, caracterizarla y estudiar los cambios generados en sus propiedades al tratarla con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico concentrada (mezcla sulfo-nítrica) a distintos tiempos y temperatura constante.

En base a los resultados obtenidos se concluyó que la mezcla de ácidos usada no generó cambios morfológicos ni funcionalizaciones importantes a los nanotubos de halloysita. Sin embargo, sí fueron notables los cambios en sus propiedades fisicoquímicas, evidenciando una elevada resistencia de los nanotubos a estas condiciones químicas. La información recopilada permite establecer estrategias de diseño de materiales basados en este materia prima.

2. Introducción

2. 1. Presentación del sistema

La halloysita es un mineral de arcilla natural con morfología tubular. Fue descrita por primera vez por Berthier [1] como una arcilla mineral dioctaédrica 1:1 del grupo del caolín. Tiene fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ que es similar a la caolinita, pero con la diferencia de que sus capas individuales se encuentran separadas por una monocapa de agua, caso en el cual $n = 2$ y se la denomina halloysita 10Å [2]. También puede existir en su forma deshidratada cuando $n = 0$, denominada halloysita 7Å y puede obtenerse mediante un calentamiento leve y en condiciones de vacío. En el mundo, se han encontrado grandes depósitos de halloysita: en Australia, Estados Unidos, China, Nueva Zelanda, México, Brasil y Turquía [3,4]. La halloysita natural a menudo contiene fases de impurezas y varía en morfología y porosidad entre los diferentes depósitos [5]. En general, los nanotubos de halloysita (HNT por sus siglas en inglés) varían en longitud desde la escala submicrométrica a varios micrones, a veces incluso mayor a 30µm. El diámetro externo varía desde aproximadamente 30 a 190 nm y el diámetro interno entre aproximadamente 10 y 100 nm [6,7].

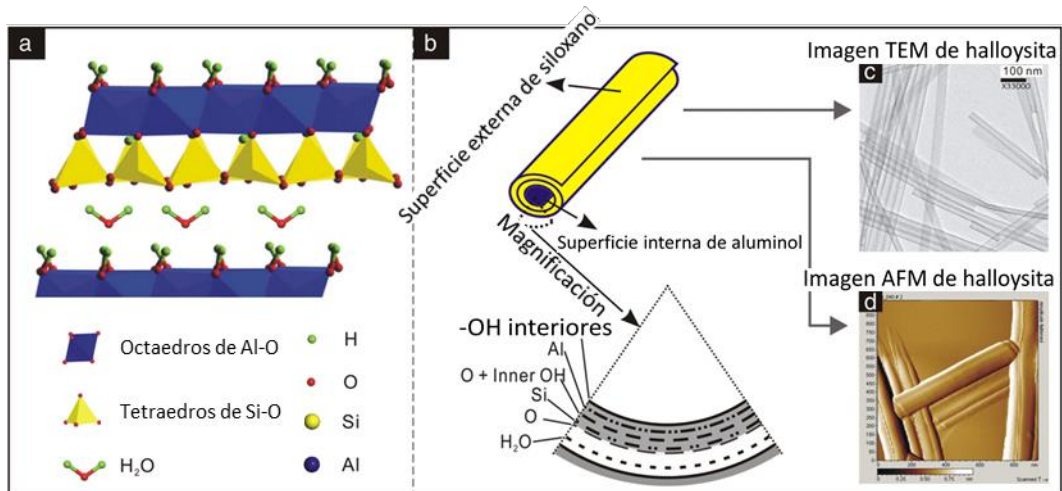


Figura 1. a) estructura cristalina de la halloysita. b) esquema de la forma tubular de la halloysita. c) imagen por TEM de nanotubos de halloysita. d) imagen por AFM de nanotubos de halloysita. (autoría de Yuan et al. [2] con modificación personal).

2. 2. Motivación

En la última década, la Halloysita se convirtió en el foco de muchos estudios y patentes, aunque su estructura a nanoescala ya se había identificado desde algunas décadas [8]. Este renovado interés debería atribuirse a los rápidos desarrollos de la nanociencia y la nanotecnología en las últimas dos décadas, que impulsan el creciente interés en las estructuras nanométricas naturales. En general, los nanotubos de

halloysita se usan ampliamente en una variedad de aplicaciones en numerosas áreas, como termoplásticos, plásticos, polímeros y otros compuestos como rellenos aditivos.

Como nanoarcilla, la halloysita se utiliza en la producción de productos de porcelana de alta calidad [9] y se somete a numerosas investigaciones que se centran en cómo cambian las propiedades de los HNT bajo el tratamiento con ácido y/o calentamiento.

Además, en distintas aplicaciones, presenta varias ventajas sobre los nanotubos sintéticos, como el nanotubo de carbono (NTC). Es un material de bajo costo [10] (alrededor de u\$s 4 por kg aunque el proceso de purificación podría aumentar el precio, y este costo es mucho menor en los países desarrollados) y su suministro global supera los miles de toneladas por año, lo que significa que las aplicaciones industriales a gran escala se pueden lograr fácilmente, a diferencia de la producción a granel de NTC a un precio muy alto (u\$s 500 por kg). Pero su ventaja no se limita a la viabilidad económica. La Halloysita posee una estructura porosa tubular unidimensional en la escala mesoporosa (2-50 nm) e incluso macroporosa (>50 nm) [11] que es más grande que muchos materiales sintéticos porosos como los NTC. Esta propiedad permite aplicaciones versátiles potenciales, como soporte a nanoescala para compuestos funcionales; por ejemplo, un lumen mesoporoso puede permitir la disponibilidad de Halloysita para la inmovilización de enzimas de gran tamaño, por ejemplo, albúmina sérica, que ni siquiera puede ser hospedada por la sílice mesoporosa SBA-15 [12]. Además, la estructura tubular única de la Halloysita se combina con la química del aluminosilicato dependiente del sitio, es decir, la reactividad de la superficie externa, la superficie del lumen interno y la superficie de la capa intermedia es diferente, lo que permite abundantes posibilidades para la modificación posterior destinada a diversas aplicaciones [6]. También vale la pena enfatizar que tiene una alta biocompatibilidad y baja citotoxicidad. Todo esto convierte a la halloysita en una sustancia potencial para el uso en aplicaciones biomédicas [3,13].

Algunos avances de investigación muy interesantes que se centran en las nuevas propiedades y aplicaciones de la Halloysita se han informado sucesivamente en los últimos 20 años. Por ejemplo, su uso como un recipiente a nanoescala viable para la encapsulación de moléculas biológicamente activas tales como biocidas y fármacos, así como para su liberación controlada, fue demostrado por primera vez por Price et al. [14], y como un nanorelleno en nanocompuestos de arcilla y polímero (CPN) fue propuesto por Du et al. [15]. Además, algunas propiedades fundamentales de la Halloysita, como la estabilidad estructural bajo calentamiento [16] o en dispersiones acuosas ácidas/alcalinas [17] y la disponibilidad específica del sitio para la modificación del injerto de organosilano de superficie [6], fueron exhaustivamente investigados. En vista de los avances de investigación mencionados anteriormente, existen grandes perspectivas para los materiales basados en Halloysita.

2. 3. Antecedentes

En general, la Halloysita puede derivarse por la meteorización, la pedogénesis o la alteración hidrotermal de rocas ultramáficas, arenas volcánicas y piedra pómez [3]. La principal ocurrencia geológica es en rocas erosionadas hidrotermalmente, saprolitas y suelos. Según su origen, la Halloysita está acompañada por diferentes tipos de minerales asociados. Por ejemplo, el depósito Matauri Bay Hal (en Northland, Nueva Zelanda), formado por la alteración hidrotérmica a baja temperatura de la riolita y las rocas volcánicas de dacita, se asocia principalmente con cuarzo, cristobalita y feldespatos. El depósito Dragon Mine (en Utah, EE. UU.), Formado por la alteración hidrotermal de la dolomita, está asociado con caolinita, gibbsita, alunita y cuarzo [5]. Además, las condiciones de cristalización y la ocurrencia geológica de la Halloysita están estrechamente relacionadas con su morfología. Por ejemplo, la Halloysita exhibe morfología esferoidal cuando se recristaliza en soluciones sobresaturadas de vidrio volcánico y piedra pómez [3]; sin embargo, exhibe una morfología tubular cuando se forma por la alteración hidrotérmica de biotita [18], por la erosión del feldespato en rocas graníticas [19] y por la alteración topológica de la caolinita laminar [20].

Trabajos anteriores estudiaron el efecto sobre halloysita de ataques con ácidos como el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, y con álcalis como el hidróxido de sodio. Estos demostraron la degradación del Al^{+3} octaédrico mediante el ataque ácido modificando así el tamaño diametral interno de los nanotubos, y la modificación del diámetro externo mediante tratamientos alcalinos debido a la degradación de Si^{+4} tetraédrico [21]. Además, tratamientos ácidos fueron usados para activar químicamente la halloysita y mejorar su rendimiento en posteriores aplicaciones [22–24].

2. 3.1. Estructura y morfología

La Halloysita, en la naturaleza, aparece en morfologías variadas, como laminar, esferoidal y tubular. Sin embargo, la estructura tubular es la morfología dominante. La formación de la estructura tubular se desencadena por la tensión a escala atómica en la capa unitaria de Halloysita, originada principalmente por la falta de coincidencia en el tetraedro mayor ($a = 5.02 \text{ \AA}$, $b = 9.164 \text{ \AA}$) y el octaedro más pequeño ($a = 5.066 \text{ \AA}$, $b = 8.655 \text{ \AA}$) [8,25]. Debido a que estas láminas octaédricas y tetraédricas están conectadas al compartir el oxígeno apical del tetraedro, el enlace Al-O estirado en el octaedro podría restringir el oxígeno apical compartido e inducir estrés estructural en el plano del oxígeno apical (o en el plano del hidroxilo interno). Este estrés inducido se transmite a través de enlaces covalentes Si-O al plano Si y al plano de oxígeno basal, pero se atenúa por la flexibilidad angular de los enlaces Si-O. El estrés estructural de la Halloysita puede generarse en el plano del oxígeno basal y también en el plano del oxígeno apical [26]. En el caso de Halloysita hidratada, la tensión en el plano del oxígeno basal se alivia fácilmente mediante la separación de las capas debido a la presencia de moléculas de agua de la capa intermedia. Sin embargo, la tensión en el plano del oxígeno apical, situada en el medio de la capa unitaria, apenas se ve afectada por las moléculas de agua de la capa intermedia. Para compensar este estrés, la Halloysita adopta una rotación del tetraedro y un balance de la capa unitaria para

corregir el desajuste entre el plano del oxígeno apical y el plano del hidroxilo interno y los fusiona en un solo plano. En el mecanismo de rotación, los tetraedros adyacentes giran en direcciones opuestas para reducir la dimensión lateral de la lámina tetraédrica reduciendo las distancias a un valor igual para el oxígeno basal, el silicio y el oxígeno apical en todas las direcciones en el plano ab. En consecuencia, la configuración de la lámina tetraédrica se transforma de hexagonal a ditrigonal. En el mecanismo de laminación, la constricción ocurre solo a lo largo del eje laminado y el oxígeno apical localizado relativamente más adentro de la curvatura que el Si y el oxígeno basal, podría generar una mayor constricción y por lo tanto ajustar la falta de coincidencia con una mayor eficiencia que el mecanismo de rotación. Generalmente, la Halloysita natural se somete primero al mecanismo de rodadura más eficiente para aliviar el estrés en la máxima medida y luego se somete a la rotación tetraédrica para compensar el estrés residual [26].

En el caso de caolinita laminar, el estrés estructural se compensa de manera efectiva por la formación de enlaces de hidrógeno entre el oxígeno basal y el hidroxilo de la superficie interna de la capa adyacente. Basándose en esta teoría, la obtención de Halloysita mediante el laminado de las capas de caolinita al debilitar los enlaces de hidrógeno entre capas atrajo mucho interés. Singh y Mackinnon [27] demostraron experimentalmente la formación de nanotubos tipo Halloysita mediante el uso de intercalación repetida y desintercalación de caolinita usando acetato de potasio. Gardolinski y Lalgaly [28] propusieron un método para la transformación de caolinita laminar a nanotubos similares a Halloysita con alta eficacia de transformación, donde la caolinita se intercalaba con n-alquilaminas y se desintercalaba con tolueno, y se observaba el enrollamiento de partículas finas de caolinita.

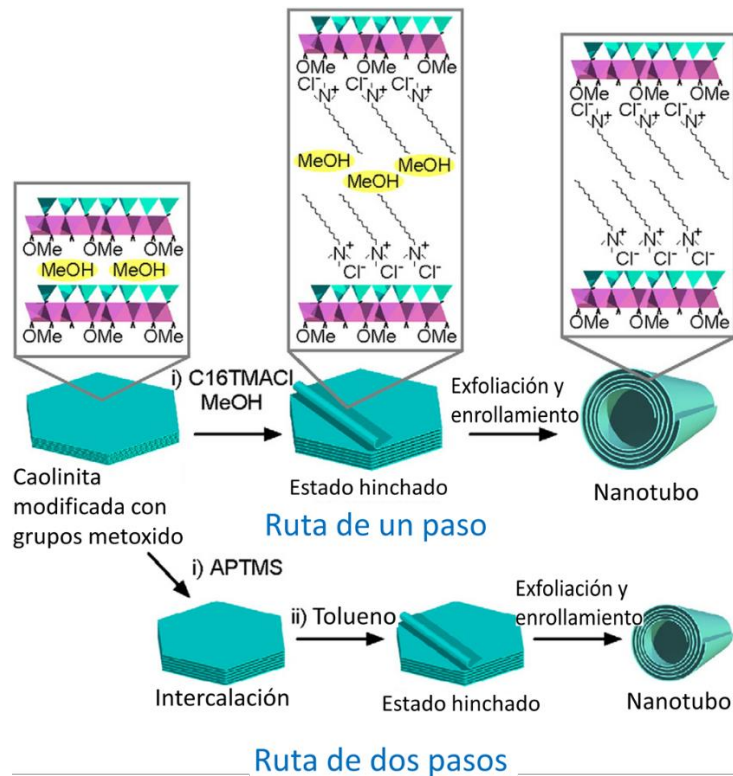


Figura 2. Esquema interpretativo de la delaminación de caolinita y posterior formación de nanotubos (autoría de Kuroda et al. [29], y modificación personal).

Usando el mismo método, Matusik et al. [30] investigó el efecto del orden estructural de caolinita sobre la formación de nanotubos tipo Halloysita y encontraron que la producción de nanotubos depende principalmente de la eficiencia de la modificación de la capa intermedia y de la baja cristalinidad de caolinita. La preparación de nanotubos tipo Halloysita a través de la deslaminación y laminación de caolinita fue desarrollada por Kuroda et al. [31], quienes propusieron un método simple de un solo paso en el que algunas sales de amonio cuaternario, tales como el cloruro de hexadecil trimetilamonio y el bromuro de dodecil trimetilamonio, se intercalaron en el espacio intercapas de caolinita modificada con grupos metoxi. El grupo trimetilamonio del huésped intercalado interactuó débilmente con las láminas tetraédricas de caolinita, induciendo la formación de una serie flexible de huésped intercalado para la hinchazón y la transformación concurrente de caolinita laminar a nanotubos. Esta transformación dependía bastante de la interacción entre los compuestos intercalados y la superficie de la capa intermedia de la caolinita modificada con grupos metoxi. Si esta interacción es demasiado débil, la intercalación del invitado es difícil; si esta interacción es demasiado fuerte, la transformación a través de un paso no se puede lograr debido a la formación de una serie rígida de invitados intercalados. En cambio, esta transformación se realizó mediante dos pasos en los que la intercalación y la hinchazón se producen por separado. Yuan et al. [7] investigaron el efecto de los parámetros de la reacción de intercalación, incluida la temperatura, el tiempo y la concentración de sales de amonio cuaternario, en la transformación de caolinita laminar a nanotubos tipo Halloysita. En general, los nanotubos sintetizados tipo Halloysita tienen una alta

calidad de túbulo con una morfología uniforme y podrían utilizarse en los campos industriales como alternativas a la Halloysita natural, cuyo rendimiento a menudo se ve afectado por la calidad diversa de la Halloysita natural procedente de diferentes depósitos. Sin embargo, la producción a gran escala de Halloysita a través de la deslaminación y laminación de caolinita sigue siendo limitada por la viabilidad económica de esta ruta.

Los parámetros morfológicos de la Halloysita (longitud, diámetro interno/externo, y espesor del tubo) varían significativamente entre sí, incluso dentro de los depósitos, y esta diversidad se debe a la formación de Halloysita bajo diversas condiciones de cristalización y ocurrencias geológicas [3,5,6]. Por ejemplo, Halloysita procedente de Kalgoorlie, en el oeste de Australia, tiene paredes delgadas y una gran uniformidad en longitud, diámetro y morfología; Halloysita procedente del lago Camel en el sur de Australia tiene paredes gruesas y una morfología relativamente uniforme con buena calidad de túbulos; y Halloysita originaria de Northland en Nueva Zelanda, tiene una baja calidad tubular, característica de una gran irregularidad en diámetro, espesor de pared y morfología [6]. Además de Halloysita tubular con diferentes grosores de pared también tienen diferentes estructuras en espiral [32]. La Halloysita posee un área de superficie específica relativamente alta (SSA) y un volumen de poro total que es mucho mayor que el de caolinita laminar. Esto debería atribuirse a los abundantes poros en la estructura de la Halloysita. Hay tres tipos de poros en la Halloysita: i) los mesoporos recién formados en la pared del tubo durante la deshidratación, resultantes de las capas enrolladas originalmente conectadas firmemente, completamente hidratadas que se separan debido a la deshidratación y creando así poros longitudinales en forma de hendidura con un ancho de varios nanómetros [11,33]; ii) los lúmenes mesoscópicos o incluso macroscópicos inherentes (la cavidad interna de la partícula tubular de Halloysita); y iii) los huecos formados entre partículas en aglomerados (50-100 nm) [34,35]. Los valores de porosidad de Halloysita de diferentes depósitos también son significativamente diferentes debido a las diferentes morfologías y la presencia de varios minerales asociados [3,5].

3. Objetivos

3.1. Objetivos generales

- Caracterización de Halloysita comercial natural.
- Realizar un tratamiento sobre la halloysita natural con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico a una temperatura de 95°C. Estudiar los efectos del tratamiento y las modificaciones generadas sobre la halloysita.
- Correlación de la variable tiempo con las modificaciones generadas y las propiedades finales del sistema.

3.2. Objetivos particulares

- Caracterización de la halloysita: será caracterizada antes y después de su tratamiento por las siguientes técnicas:
 - Difracción de rayos X (DRX)
 - Microscopía electrónica de barrido (SEM)
 - Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
 - Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)
 - Potencial z
 - Espectroscopía de infrarrojo – Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)
- Tratamiento ácido y efectos del mismo:
 - Se realizará un tratamiento ácido, con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados a una temperatura constante de 95°C.
 - El tratamiento se repetirá a distintos tiempos, los cuales serán de 10 min, 60 min, 300 min y 24 hs. Como así también se tratará una muestra en ausencia de ácidos (sólo agua) manteniendo el resto de las condiciones de operación constantes.
 - Se realizarán sobre la halloysita tratada los mismos ensayos de caracterización que fueron realizados sobre la muestra original.
- Correlación de variable tiempo con los efectos observados:
 - El objetivo de este ítem será encontrar una relación tiempo-efecto del tratamiento llevado a cabo que sea de utilidad al plantear futuros trabajos.

4. Materiales y métodos

4.1. Materia prima utilizada

La arcilla utilizada en este trabajo es Halloysite Nanoclay marca Aldrich, con fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, peso molecular 294.19.

4.2. Esquema general

En el siguiente esquema se representa de forma sencilla el procedimiento general de trabajo realizado.

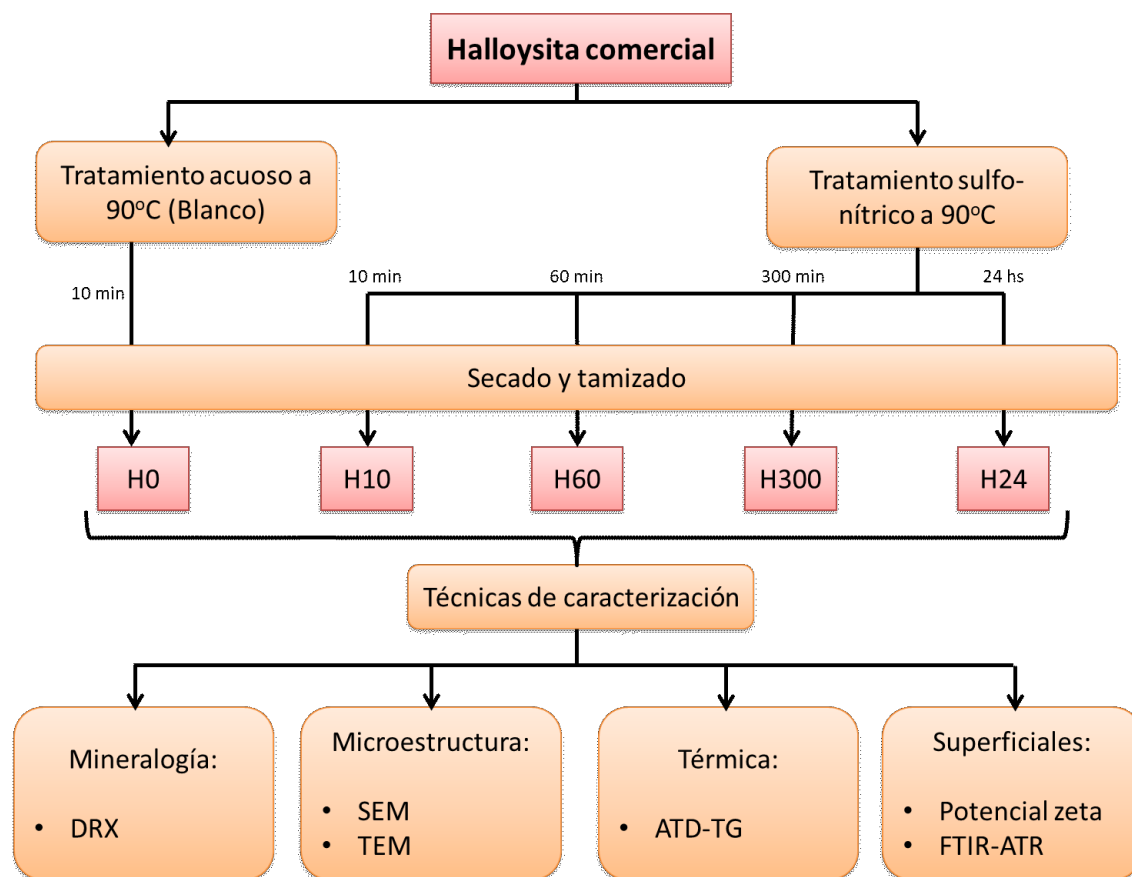


Figura 3. Esquema general del trabajo de tesina

4.3. Tratamiento químico realizado

Se llevó a cabo un tratamiento ácido con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, la cual se preparó con 3 partes de ácido sulfúrico y una parte de ácido nítrico, ambos concentrados.

El recipiente empleado para el tratamiento fue un balón de tres bocas. A la boca central se le conectó un refrigerante con el cual se realizó el reflujo durante el tratamiento. Además, el balón se puso en contacto con un baño de glicerina y platina calefactora provista de agitación magnética como se muestra en la Figura 4.

Una vez armado el equipo, se le introdujo al balón por una de las bocas laterales la mezcla de ácidos (120 ml sulfúrico, 40 ml nítrico) junto con un buzo magnético y se puso a calentar el baño en agitación hasta estabilizar la temperatura a 90°C. Una vez

en régimen, se agregaron 15 g de halloysita y se sellaron las bocas laterales con tapones esmerilados.

El ensayo fue repetido para tiempos de tratamiento de 10 min, 60 min, 300 min y 24hs, los cuales serán denominados H10, H60, H300 y H24 respectivamente. Además, sobre una muestra, se realizó un tratamiento en las mismas condiciones durante 10 minutos, pero en ausencia de ácido (solo medio acuoso) la cual será denominada H0.

Una vez finalizado el tratamiento, se apagó la platina calefactora, se separó el balón del baño y se le agregó agua destilada (A.D.) por la boca del refrigerante hasta que se observó el cese de emisión de vapores.

A continuación, se trasvasó la mezcla a un vaso de precipitados de 2 litros y se agregó A.D. para enfriar, luego se filtró usando un embudo buchner y se lavó el sólido con A.D. hasta observar que el pH del agua del sobrenadante no presente variación entre antes y después del lavado.

Finalmente, el sólido fue secado a 60°C durante 24hs., luego desagregado manualmente y tamizado por malla 120, siendo así guardado para posteriores análisis.



Figura 4. Imagen del equipamiento empleado en el tratamiento ácido.

5. Técnicas de caracterización

5.1. Mineralogía

5.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es de gran utilidad en el campo de la ciencia de los materiales dado que permite identificar, cuantificar y caracterizar las fases cristalinas presentes en un sólido [36]. Los cristales están conformados por átomos o iones regularmente espaciados a distancias similares a la longitud de onda de esta radiación. Debido a esta propiedad cuando un frente de ondas de rayos X incide sobre los planos de un cristal, dos ondas en fase son dispersadas por los átomos del cristal en una dirección definida por el ángulo con respecto al plano hkl, es decir, los planos reticulares actúan como espejos de la radiación incidente. Los rayos X reflejados por dos planos sucesivos de la familia hkl sufren interferencia constructiva si la diferencia de camino de la radiación es un número entero de longitudes de onda, tal como lo define la ley de Bragg (1913):

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Donde d_{hkl} es el espaciado interplanar, θ es el ángulo de incidencia y λ es la longitud de onda de la radiación. Las direcciones de difracción están determinadas solamente por la forma y tamaño del cristal y permiten caracterizar a cada sustancia.

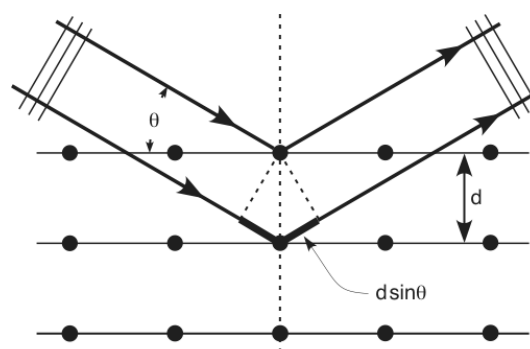


Figura 5. Interpretación del fenómeno de difracción en una red periódica.

Dependiendo de las condiciones de interferencia cada plano de átomos produce una serie de n reflexiones, a partir de los cuales puede calcularse la distancia interlaminar empleando la ecuación de Bragg. Cada compuesto tiene su propio set característico de valores d_{hkl} e intensidades (patrones), las cuales son utilizadas para su identificación [37].

En el diagrama de rayos X quedan definidos los picos correspondientes a cada una de las fases presentes en la muestra analizada con su posición (2θ) e intensidad. La intensidad de los picos se relaciona con la cantidad de cada fase presente y con la disposición de los átomos en la celda (unidad de la estructura cristalina) [38].

La determinación de las fases presentes se realiza comparando el diagrama de difracción obtenido con los almacenados en la base de datos "Powder diffraction File" donde se encuentra compilada una vasta cantidad de diagramas de difracción de diferentes sustancias cristalinas. Otra manera de identificar las fases representadas en el diagrama de difracción es utilizando el programa de búsqueda de picos X-pert, que a partir del diagrama de difracción obtenido y de un archivo de tarjetas PDF propio, permite identificar los picos presentes, siendo sin embargo fundamental el criterio del analista.

Las muestras dispuestas en forma de polvo fueron analizadas por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Philips 3020 modelo PW 10 con radiación Cu-K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) y filtro de Ni a una potencia de 35 kV y a una intensidad de corriente de 40 mA. El barrido se realizó en el intervalo de 2θ desde 3° a 70° en pasos de $0,04^\circ$ (2θ) y tiempo de conteo de 2 segundos por paso.

5.2. Microestructura

5.2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning electron microscopy) es una técnica de gran importancia en la ciencia de los materiales, como así también en otras áreas debido a su alto poder de resolución y versatilidad.

Sus aplicaciones principales en el área de materiales son: caracterización microestructural, identificación de fases cristalinas y transiciones de fases, composición superficial, topografía superficial y determinación de tamaños de grano, entre otras.

Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV.

El haz de electrones se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo que es proporcional a la señal emitida, en un determinado punto de la pantalla.

La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial y permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad otorga a esta señal la posibilidad de aportar información topográfica de la muestra.

La emisión de electrones retrodispersados depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas.

Las imágenes fueron adquiridas con un FEG-SEM marca FEI modelo SCIOS 2. Las muestras fueron dispersadas en alcohol y depositadas sobre los portamuestras. Se observaron con un detector T2 de electrones secundarios y la distancia de trabajo de 4 mm.

5.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión es sin duda la técnica más versátil y extendida que brinda acceso a imágenes espaciales reales con resolución espacial nanométrica. Al permitir una visualización directa de los materiales hasta la escala atómica, los Microscopios Electrónicos de Transmisión (TEM) han permitido pasos gigantescos en química, biología o física. Las imágenes, ya sea en el espacio real o recíproco, así como los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) se pueden obtener y combinar a partir de las regiones a nanoescala de una muestra que produce información estructural y química con una resolución espacial inigualable [39].

El microscopio electrónico de transmisión (también conocido como TEM, por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones acelerados a gran velocidad. Dichos electrones atraviesan la muestra y se dispersan en distintas trayectorias características que dependen de la ultraestructura del material observado. Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se pueden proyectar en una pantalla. Las imágenes se pueden generar a partir de los electrones difractados, o a partir de electrones que atraviesan la muestra sin interacción.

La gran importancia de esta técnica en ciencia de los materiales radica en la posibilidad de obtener imágenes con información cristalográfica o estructural de materiales, con resolución atómica.

Muchos equipos de microscopía traen, como accesorio, una sonda de detección de Rayos X. La misma, denominada EDXS (por sus siglas en inglés de Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) permite identificar los elementos presentes en la superficie de la muestra que se está observando, observar visualmente su distribución y cuantificarla en zonas puntuales, en un mapeo general o en escaneos lineales.

Las imágenes de TEM de este trabajo se realizaron usando un microscopio TALOS (FEI Company) operado a 200 kV. Este microscopio está equipado con un cañón de electrones de alto brillo (X-FEG) y un sistema detector de silicio de cuatro cuadrantes (SDD) ("Super-X") para realizar análisis elementales mediante espectrometría de rayos X de energía dispersiva (EDXS). Las imágenes de STEM (Scanning-TEM) de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) de exploración rápida fueron capturadas por un

detector HAADF con un ángulo de recolección de 22 a 136 mrad. Los especímenes TEM se prepararon mediante moldeo a presión y secando la suspensión en una rejilla de cobre con soporte de carbono amorfo y delgado.

5.3. Medidas térmicas

5.3.1. Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG)

Estas técnicas de análisis térmico permiten medir simultáneamente los cambios entálpicos y másicos de las transformaciones físicas y/o químicas que ocurren en un material a lo largo de un tratamiento térmico.

En el caso del ATD, la propiedad medida es la diferencia de temperatura existente entre la muestra en estudio y una sustancia inerte, llamada de referencia, en función de la temperatura de ésta última, sometidas ambas a un programa de calentamiento y/o enfriamiento. De esta manera, cuando a una determinada temperatura se produce una reacción que libera o absorbe energía, la muestra se calentará o enfriará respecto de la sustancia de referencia, hasta que terminada la reacción volverán a equilibrarse. Esta diferencia de temperatura entre las dos sustancias es registrada en un gráfico donde se observa una línea base idealmente recta (cuando no se produce reacción en la muestra) interrumpida por picos a un lado o a otro de la misma según la reacción sea endotérmica o exotérmica. La información bibliográfica sobre la posición de los picos contribuye en la identificación de las fases presentes.

El análisis termogravimétrico, TG, consiste en medir los cambios de masa de una muestra sometida a un programa de calentamiento. Las pérdidas de masa pueden asignarse a reacciones de descomposición, según la temperatura a las que se producen. Estas pérdidas de masa, si pueden medirse sin solapamientos, se utilizan para calcular o aproximar la cantidad de fase que se descompone.

Los ensayos de análisis térmico diferencial y termogravimétrico se realizaron en equipo Rigaku EVO Plus II. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min hasta 1050°C, en corriente de aire y crisoles de Pt, utilizando una masa de aproximadamente 30mg.

5.4. Medidas superficiales

5.4.1. Potencial-Z

Cuando los sólidos entran en contacto con un líquido (en general agua), a menudo experimentan procesos mediante los cuales el sólido se carga superficialmente, lo que conlleva a cambios en el potencial de superficie.

Las cargas superficiales originan un campo eléctrico. Este campo eléctrico atrae a los contraiones. La capa de cargas superficiales y contraiones se llama "doble capa eléctrica". Existen varios modelos de doble capa, uno de gran importancia es el modelo de Stern, quien consideró a la doble capa en dos partes. Una parte interna constituida

por iones y moléculas de líquido adsorbidas sobre la superficie sólida, y una parte externa o difusa constituida por iones y moléculas de solvente en la solución [40].

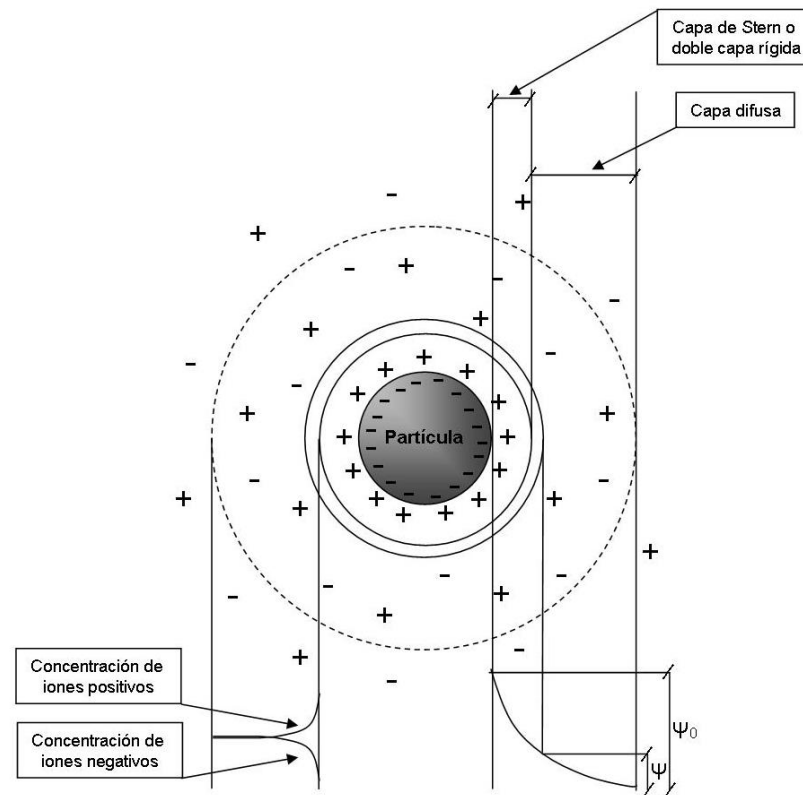


Figura 6. Modelo de doble capa eléctrica de Stern [40].

El potencial ζ (zeta) de una dispersión se define como la diferencia de potencial entre el medio dispersante y la capa estacionaria de líquido unida a la partícula dispersada. Y se ubica en el punto donde se unen la capa interna y la capa externa [41].

Las mediciones de potencial zeta permiten estudiar y caracterizar las superficies de los coloides. Mientras mayor sea el valor absoluto del potencial ζ de una dispersión, mayor serán las fuerzas coulombicas repulsivas entre las partículas, logrando que estas no se atraigan, aglomeren y floculen.

El potencial ζ no puede medirse directamente, sino que se calcula usando modelos teóricos y mediciones experimentales de movilidad. En una celda cargada con la dispersión se inserta un electrodo doble, el cual genera un campo eléctrico que causa un movimiento electroforético de las partículas en dispersión. Se mide la movilidad electroforética de las partículas a partir del efecto Doppler de un haz láser incidente en la celda. Usando la teoría de Smoluchowski, se puede calcular el potencial ζ .

5.4.2. Espectroscopía de infrarrojo – Reflectancia total atenuada (FTIR - ATR)

La espectroscopía estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En el caso de la espectroscopía infrarroja la luz irradiada está en el rango de IR medio de entre $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Entre los diferentes métodos de caracterización, la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una de las herramientas más poderosas para la determinación de grupos funcionales junto con los posibles enlaces moleculares entre los compuestos químicos [42].

El objetivo de esta técnica es medir la diferencia entre el primer nivel de vibración y el siguiente, que es característico de cada molécula. Para esto se irradia con diferentes energías sobre la molécula a estudiar y si la energía coincide con aquella del modo vibracional, entonces la molécula absorbe energía y se produce la transición del modo vibracional basal al modo de vibración excitado. Recientemente, la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) ha atraído más atención para la caracterización debido a su acceso a las frecuencias de vibración de la superficie, en comparación con el material a granel. En un principio, un haz de IR se dirige a un cristal ópticamente denso con un alto índice de refracción (como el diamante, el seleniuro de zinc y el germanio) en un cierto ángulo. El haz de IR entra en contacto con el cristal ATR y produce múltiples reflectancias internas, que luego crean una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal. La muestra en contacto con la onda evanescente absorbiendo la energía de la onda y, en consecuencia, la onda evanescente se atenuará. El haz atenuado se reflejará nuevamente en el cristal, y luego saldrá del extremo opuesto del cristal y se dirigirá al detector en el espectrómetro de infrarrojos. El detector registra el haz IR atenuado como una señal de interferograma, que luego se puede usar para generar un espectro IR superficial de la muestra sólida [43].

En el sistema estudiado (nanotubos naturales de halloysita antes y después de un tratamiento ácido con control térmico) la espectroscopía infrarroja permite la identificación de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos.

El equipo usado en un Agilent Cary 630 con un accesorio Diamond ATR single bounce.

6. Resultados y discusión

6.1 Difracción de rayos X (DRX)

La estructura de la halloysita tratada con ácidos y sin tratar fue estudiada por difracción de rayos X, dando importantes resultados.

Se observa una cristalinidad parcial de la halloysita tanto antes como después de su tratamiento. Como se puede observar en la figura 7 todos los difractogramas muestran un pico relativamente agudo a 2 Theta de 12.36° que se puede atribuir a la halloysita 7\AA ($d_{001} = 7,17\text{\AA}$) [44] indicando que estamos trabajando en todos los casos con halloysita deshidratada, lo cual es esperable ya que la halloysita se deshidrata fácilmente a temperatura ambiente.

El pico asignado para (001) no muestra ningún cambio luego del tratamiento. Esto significa que no hay interacción entre la mezcla de ácidos y el espaciado entre capas [45].

También se puede ver en todos los diagramas el pico característico de cuarzo que se encuentra a 2 Theta de $26,6^\circ$.

En la muestra de partida se observa un pico a $15,6^\circ$ que desaparece luego de los tratamientos, este pico corresponde a la fase cristalina Alunita presente como impureza en el material de partida la cual fue eliminada después del tratamiento. Lo mismo sucede con el pico correspondiente a la fase de silicatos que se ubica en un 2 Theta de 30° .

No hay cambios observables en los picos de la halloysita, ni en las intensidades relativas ni en sus formas, por lo que se puede inferir que el tratamiento, en las condiciones estudiadas, no genera modificaciones apreciables en la estructura cristalina del material

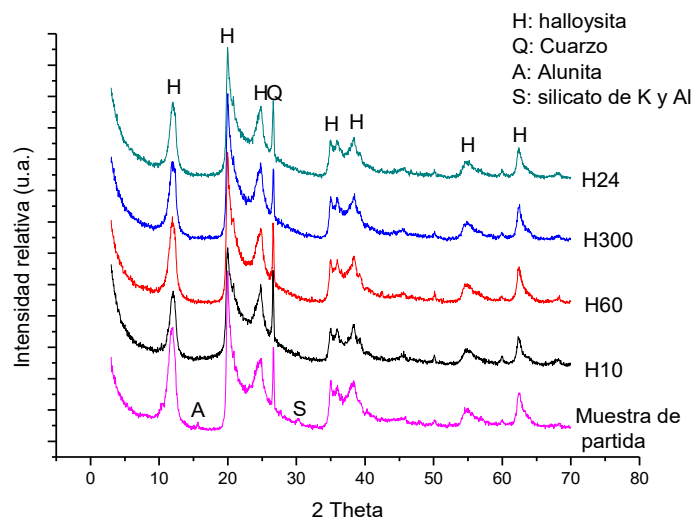


Figura 7. Difractogramas de muestras tratadas a distintos tiempos

Los resultados obtenidos demuestran una gran resistencia de la halloysita estudiada al tratamiento sulfo-nítrico realizado. Este comportamiento es diferente al reportado por Zhang et al. en un estudio donde realizaron un tratamiento de halloysita con ácido sulfúrico 3M a 90°C [44], mostrando una baja resistencia al tratamiento ácido como se puede observar en la figura 8.

La discrepancia entre los resultados obtenidos por Zhang et al. y los presentes en este trabajo pueden deberse a tres factores, la concentración de ácidos, la halloysita usada y la mezcla de ácidos usada:

1. La concentración de ácidos; en este trabajo fueron usados los ácidos concentrados sin diluir (ácido sulfúrico 18M, ácido nítrico 10M aproximadamente) esto puede causar que al haber muy poca agua en el medio, este se sature muy rápidamente con poca disolución del aluminio de los nanotubos, llegando así a un equilibrio e impidiendo que continúe el ataque químico. Por otro lado, Zhang et al. usaron una solución 3M, lo que da una alta concentración de protones para lograr un ataque ácido intenso y a su vez la cantidad de agua es suficiente para lograr una buena disolución del aluminio de los nanotubos.
2. La halloysita usada; si bien halloysitas de distinta procedencia son químicamente iguales (arcillas caoliníticas), pueden variar mucho en el tamaño de nanotubos de una cantera a otra, e incluso dentro de la misma cantera. Como se verá en la sección de microscopía electrónica de transmisión, la halloysita usada por nosotros presentaba diámetros internos de alrededor de 8 - 15 nm, factor que puede ser limitante en cuanto al transporte de iones y agua hacia dentro y fuera de los nanotubos.
3. El medio ácido usado también es distinto; en este trabajo se usó una mezcla sulfonítrica mientras que Zhang uso solamente ácido sulfúrico. Estos factores hacen que las especies químicas presentes en el sistema y también sus concentraciones durante el tratamiento ácido no sean las mismas (H^+ , NO_3^- , NO_2^+ , SO_4^{2-} , H_2O , etc.) por lo que, lógicamente serán distintas las respuestas del material ante ambos tratamientos.

Para comprender todas estas diferencias es necesario realizar más estudios, pero está fuera del alcance de este trabajo. Aunque es de gran importancia saber que al cambiar los factores mencionados anteriormente se obtienen distintos resultados, muy útiles para desarrollar estrategias que permitan modificar propiedades químicas y morfológicas de la halloysita.

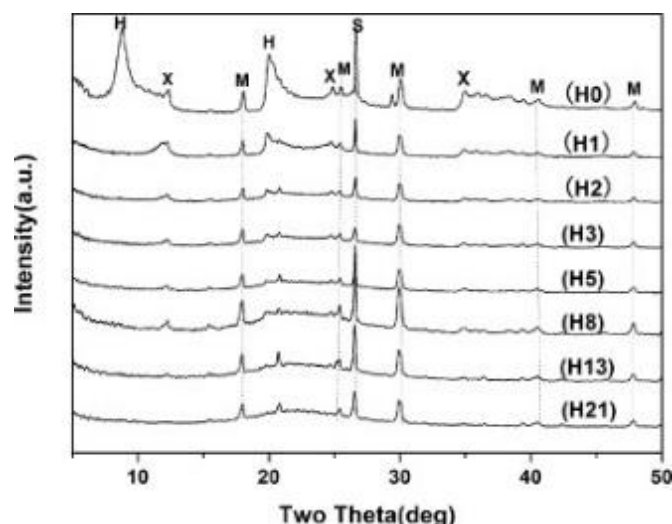


Figura 8. Difractogramas de la halloysita reportados por Zhang et al. [44]

Como se verá más adelante en el estudio por TEM, sí existieron cambios en la estructura de la Halloysita tratada en nuestro trabajo, pero la estructura cristalina se mantiene sin cambios, lo que se sugiere que los cambios observados en nuestro trabajo no deben ser suficientes como para afectar la integridad total del nanotubo y el orden atómico a largo alcance.

6. 2. Microestructura

6.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante imágenes SEM se caracterizó morfológicamente el sistema antes y después del tratamiento ácido. Se pudo determinar principalmente que a pesar del intenso tratamiento ácido se mantiene la estructura nanotubular de la halloysita. Sin embargo, se observaron ciertos cambios importantes los cuales serán enunciados más adelante en el inciso 6.2.2 correspondiente a la descripción de las micrografías TEM.

La figura 7 nos muestra una vista general del material. Se puede observar la forma de agujas que corresponde a los nanotubos de halloysita. Las dimensiones son variadas y se ven nanotubos enteros y fragmentos aislados de los mismos, que determinan la calidad del material. Esto puede depender de cuestiones como el yacimiento del cual se extrajo y el procesamiento de refinado entre otros.

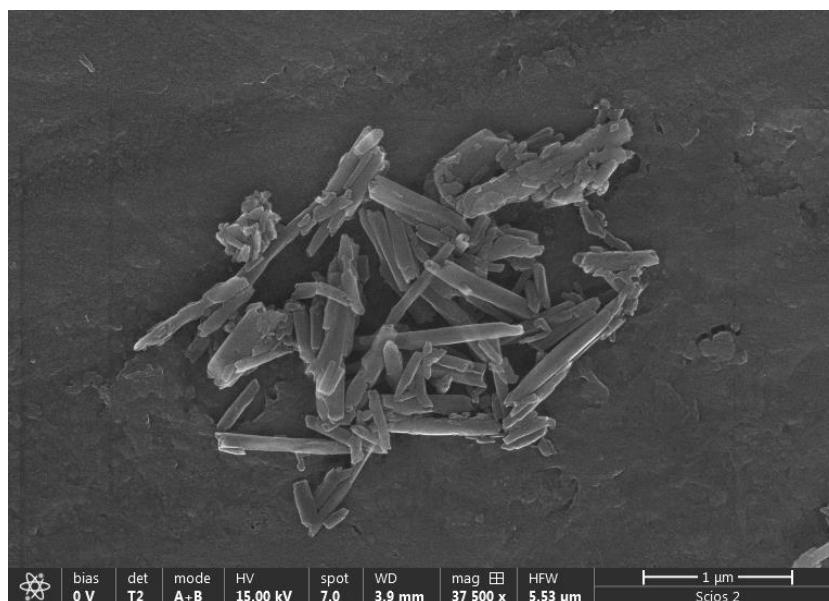


Figura 9. Micrografía SEM de la muestra H0 con una magnificación de 37.500x.

En la figura 10 tenemos una vista más ampliada de los nanotubos antes del tratamiento. Se observa que gran parte de los mismos si bien son cilíndricos, se cierran hacia las puntas adoptando una especie de forma cónica.

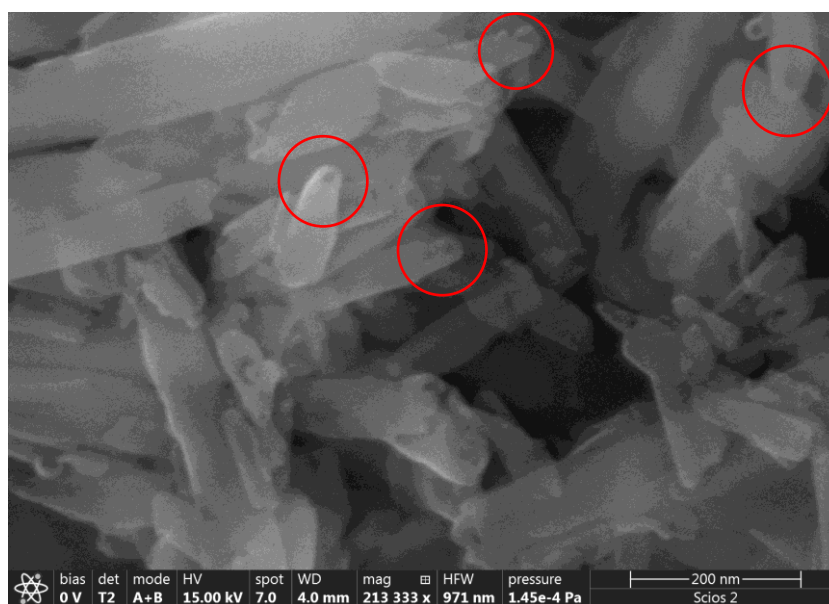


Figura 10. Micrografía SEM de la muestra H0 con una magnificación de 213.333x.

Las figuras 9 y 10 corresponden a imágenes post-tratamiento. Se observa una proporción mayor de fragmentos de HNT debido a que las zonas que tienen defectos son las más reactivas y al ser atacadas por los ácidos pueden producir la rotura de los nanotubos. Además, se puede observar un engrosamiento en las puntas de los nanotubos, es decir, desaparecen en gran medida las formas cónicas de los extremos señaladas en la figura 8.

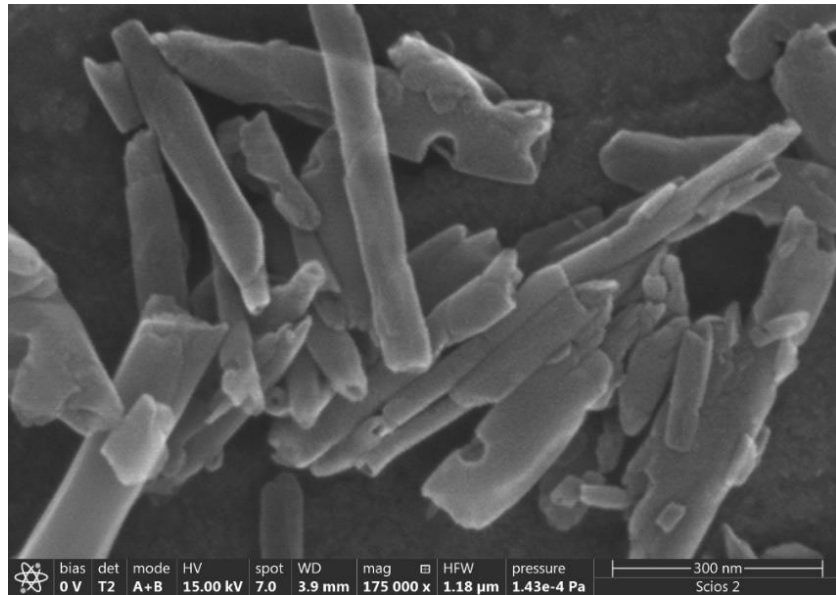


Figura 11. Micrografía SEM de la muestra H24 con una magnificación de 175.000x

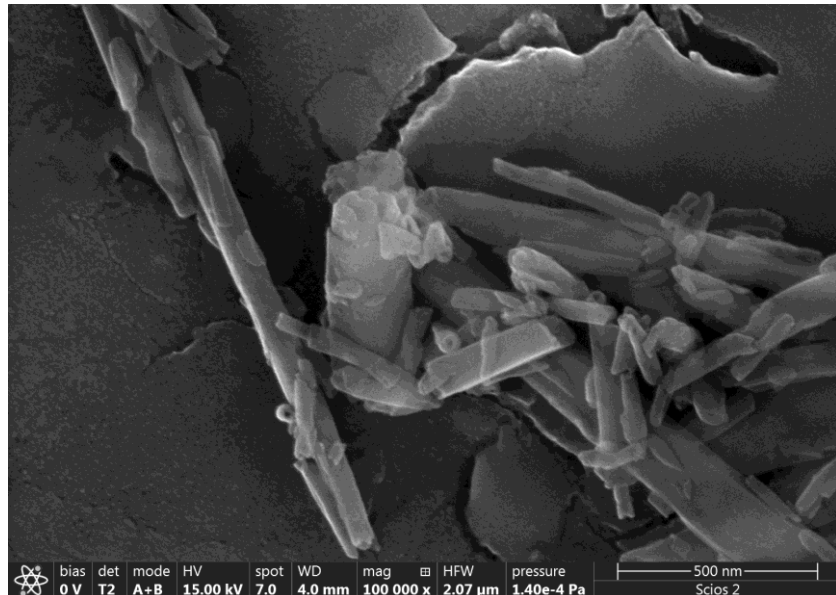


Figura 12. Micrografía SEM de la muestra H24 con una magnificación de 100.000x.

En la figura 11 se realizó una ampliación en una zona particular considerada como representativa del sistema y se señala un extremo de nanotubo donde el diámetro es igual al resto del nanotubo a diferencia de lo señalado en la figura 10.



Figura 13. Micrografía SEM de la muestra H24 con una magnificación de 175.000x.

En todas las imágenes SEM tanto antes como después del tratamiento se puede ver el uniforme tamaño diametral de alrededor de 50 μm y su longitud que va desde unos 100 nm hasta las 2 μm aprox.

6.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante el uso del microscopio electrónico de transmisión se buscó conocer si hubo cambios generados en los diámetros interno y externo de los nanotubos a causa del tratamiento ácido. Como los HNT son de dimensiones variadas, se tomó como referencia la relación entre el diámetro interno y el espesor de pared de los nanotubos. También se realizó de forma sencilla transformada de Fourier sobre algunas imágenes para conocer la cristalinidad de los nanotubos y se hizo uso del accesorio EDS para trazar un perfil elemental de aluminio y silicio en dirección radial. En la Figura 14 se esquematizan las observaciones y medidas que se realizarán sobre los nanotubos de halloysita para su caracterización.

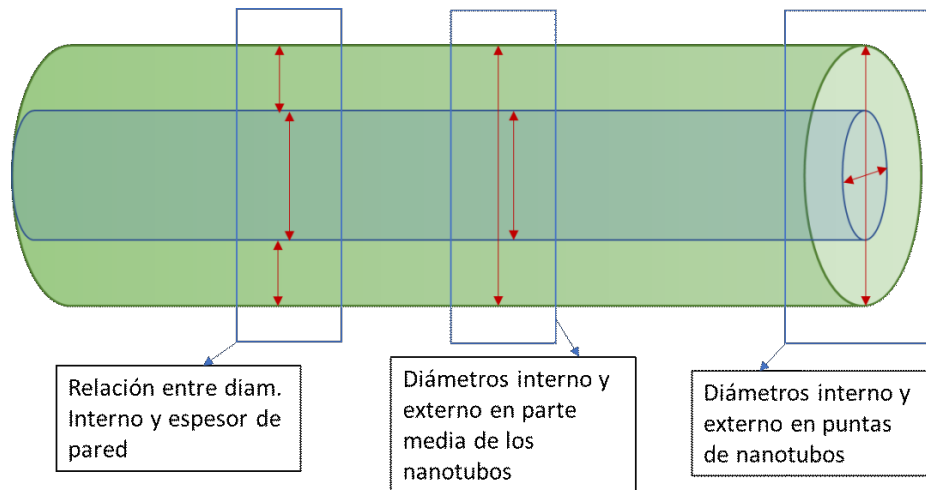


Figura 14. Esquema explicativo de las medidas realizadas sobre los nanotubos

Las mediciones realizadas por TEM dieron, en general, diámetros internos de entre 8 y 15 nm, y diámetros externos de entre 30 y 50 nm.

Las figuras 15 y 16 muestran los extremos de nanotubos de halloysita sin tratamiento ácido donde se observa claramente una notable disminución del diámetro hacia las puntas de los nanotubos.

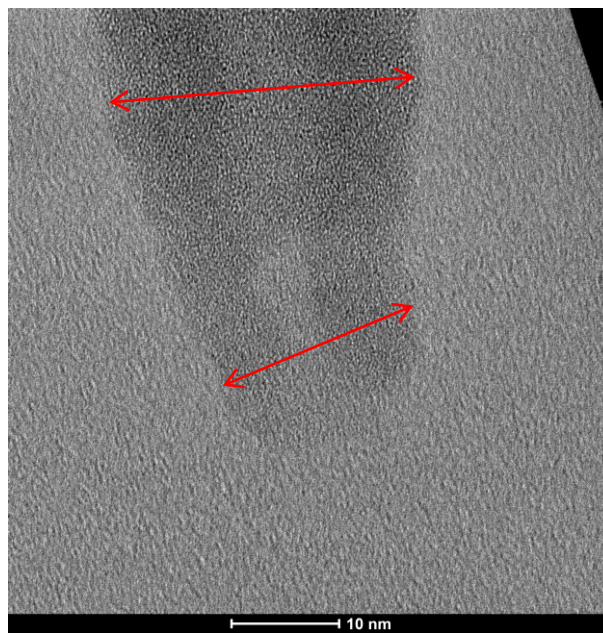


Figura 15. Micrografía TEM de la muestra H0

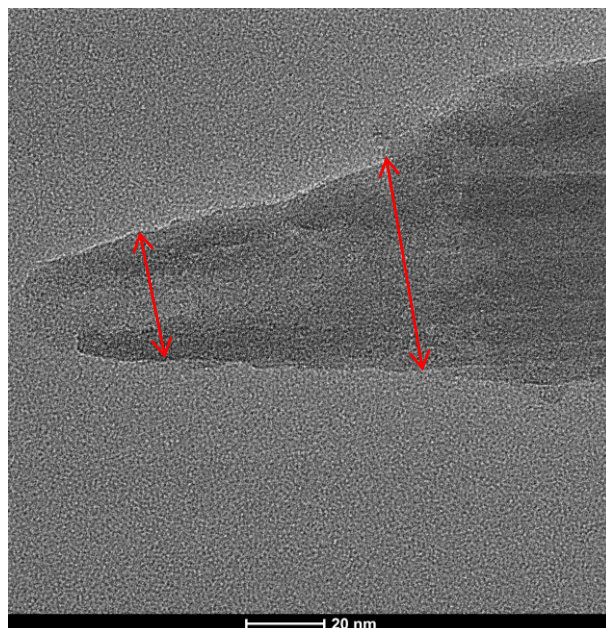


Figura 16. Micrografía TEM de la muestra H0.

En la figura 17 se señalan zonas cristalina y no cristalina de un nanotubo de halloysita con sus correspondientes transformadas de Fourier. Esta cualidad se corresponde con lo observado en los gráficos de difracción de rayos X, verificando una cristalinidad parcial del material.

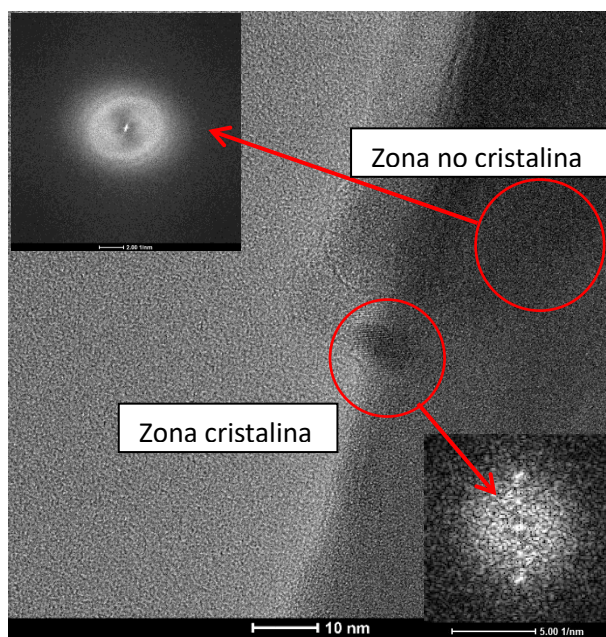


Figura 17. Micrografía TEM con sus respectivas transformadas de Fourier en zonas cristalinas y no cristalinas.

En la figura 18 se muestra una imagen post tratamiento ácido. No se observan modificaciones a la integridad general del nanotubo, tampoco se observan cambios generales con respecto a los diámetros internos, los cuales tanto antes como después del tratamiento químico son aproximadamente iguales al espesor de pared del nanotubo.

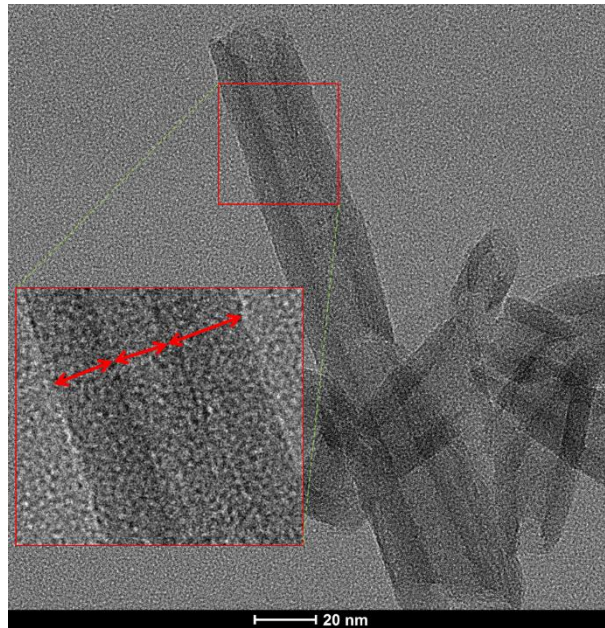


Figura 18. Micrografía TEM de la muestra H24.

En las figuras 19 y 20 se observan las capas enrolladas de los nanotubos de halloysita. La figura 19 muestra un fragmento de nanotubo mientras que en la figura 20 se marcó un extremo de nanotubo en el cual se aprecia la forma enrollada o en espiral.

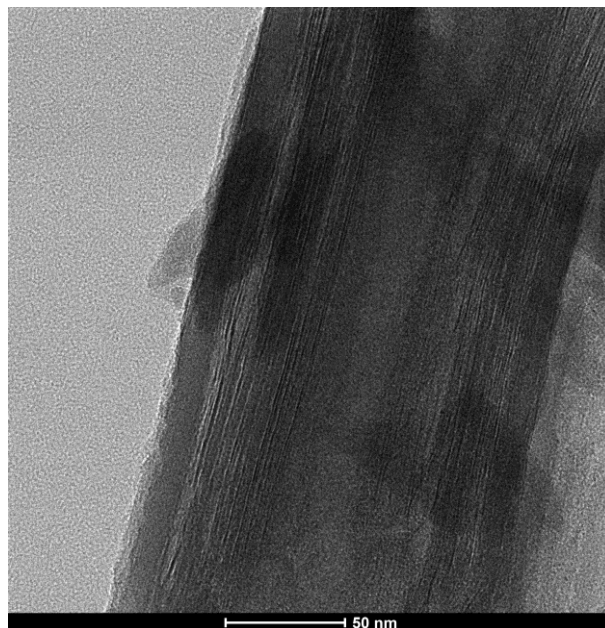


Figura 19. Micrografía TEM de la muestra H24.

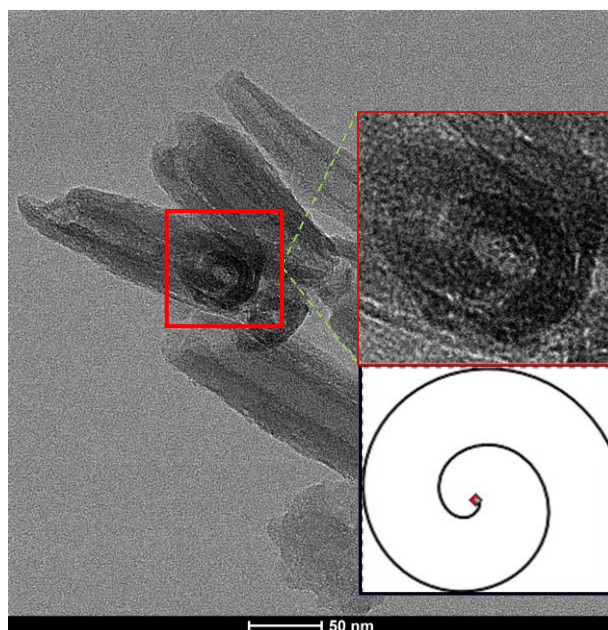


Figura 20. Micrografía TEM de la muestra H24.

En la figura 21 se muestra el extremo de un nanotubo después del tratamiento ácido, mientras que en la zona superior derecha de la figura se muestra una imagen de un nanotubo sin tratamiento ácido. Comparando ambas imágenes podemos inferir que el tratamiento ácido afecta estructuralmente los extremos del nanotubo, dejando las puntas “más abiertas”. Esto se puede atribuir a la disolución parcial del aluminio observada en la figura 22.

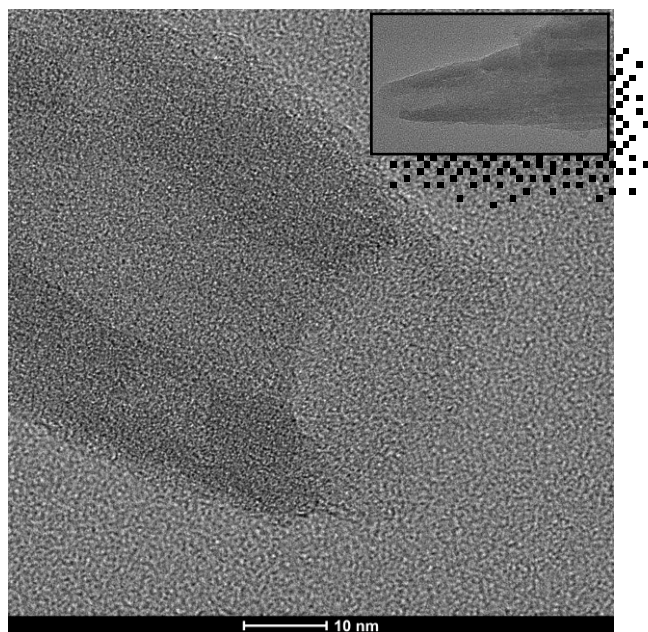


Figura 21. Micrografía TEM de la muestra H24. En el recuadro superior derecho se muestra la figura 13.

En la figura 22 se muestran imágenes por TEM a las cuales se les realizó un perfil elemental para Aluminio y Silicio en zonas extremo y media de nanotubos de halloysita. Se verifica una disolución selectiva de aluminio presente en los octaedros del nanotubo. Además, la disolución es mayoritaria hacia las puntas, esto se debe a

que los octaedros de aluminio se encuentran expuestos hacia las caras internas de los nanotubos, entonces el ácido disolverá el aluminio desde adentro, y las puntas son las zonas expuestas con mayor facilidad. También, como fue mencionado en el sector de DRX, el bajo diámetro interno (10 nm frente a 50 nm reportados en otros trabajos) que desfavorece el transporte de iones y agua en su interior, o la baja cantidad de agua usada que provoca la rápida saturación de iones en el sistema, son factores que probablemente impidan en gran medida el ataque ácido sobre los nanotubos.

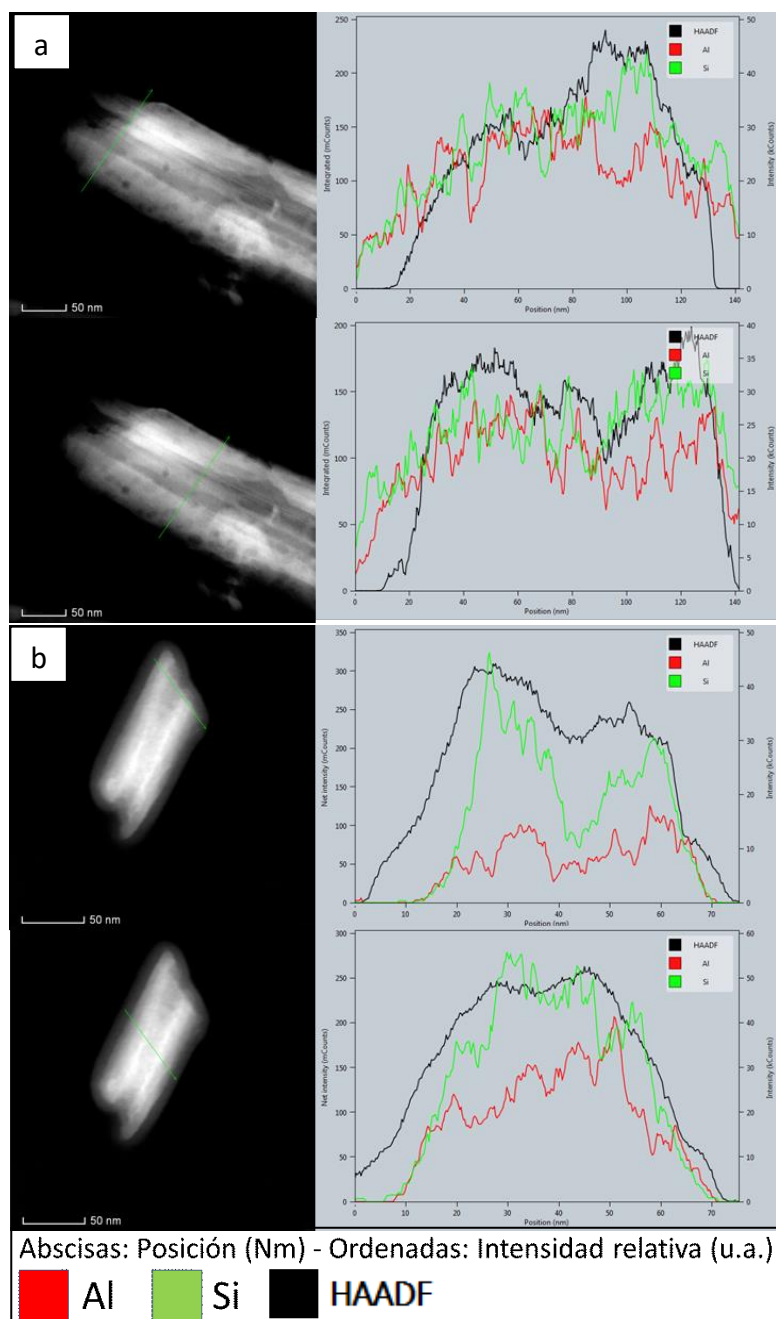


Figura 22. Perfil elemental de nanotubos de halloysita en zonas media y extremo del nanotubo: a) sin tratamiento ácido y, b) con tratamiento ácido (muestra H24).

Mediante microscopía electrónica de transmisión, al igual que con SEM, no se observan cambios estructurales notables luego del tratamiento ácido, salvo en las puntas. No se observaron cambios relacionados con la estructura nanotubular del material ni modificaciones en sus diámetros tanto externo como interno.

Cabe destacar que la halloysita estudiada es sensible al haz de electrones del microscopio por lo que se deben obtener las imágenes lo más rápido posible para evitar perder información.

6.3. Medidas térmicas

6.3.1. Análisis térmico diferencial y Termo gravimétrico (ATD-TG)

Los resultados obtenidos en TG son congruentes con los resultados de DRX ya que no hay modificaciones luego del tratamiento a distintos tiempos.

En TG (figuras 23 a 26) dos pérdidas de masa se pueden observar en el rango de 0 - 1100°C, la primera observada por debajo de 150°C, corresponde a la pérdida de agua superficial. La segunda pérdida de masa puede observarse en la descomposición de Halloysita (deshidroxilación) en Metahalloysita (también una pérdida de agua). En la curva DTA se pueden detectar procesos endotérmicos y exotérmicos. La pérdida de agua superficial presenta dos procesos endotérmicos, centrados a 72°C y 164°C.

Una amplia banda endotérmica entre 400 y 600°C, debida a la reacción de deshidroxilación de arcilla que se solapa con la transformación de $\alpha - \beta$ cuarzo con menos energía involucrada, es el pico más importante del análisis de DTA. Esta banda sufre cambios notables con respecto a los distintos tiempos de tratamiento. Si se comparan las figuras 23 y 26, se puede ver que en dicha banda la figura 23 marca una pérdida de masa de aproximadamente el 11% mientras que la figura 26 marca una pérdida de aproximadamente el 7%. Esto está indicando que el tratamiento químico realizado a la halloysita deshidroxila la arcilla, siendo este un dato que se corresponde con lo observado más adelante por espectroscopia de infrarrojo y en potencial zeta.

Se puede observar también un pico exotérmico centrado a aproximadamente 990°C que corresponde a la transformación de Metahalloysita en una espinela de aluminosilicato (SAS) y la formación de Mullita.

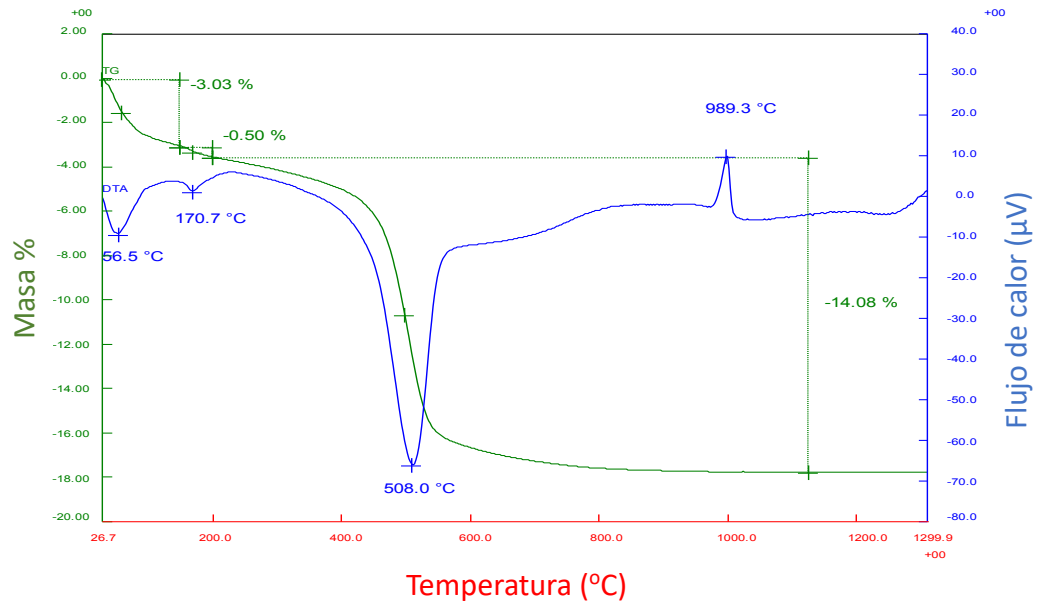


Figura 23. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) de la muestra H0.

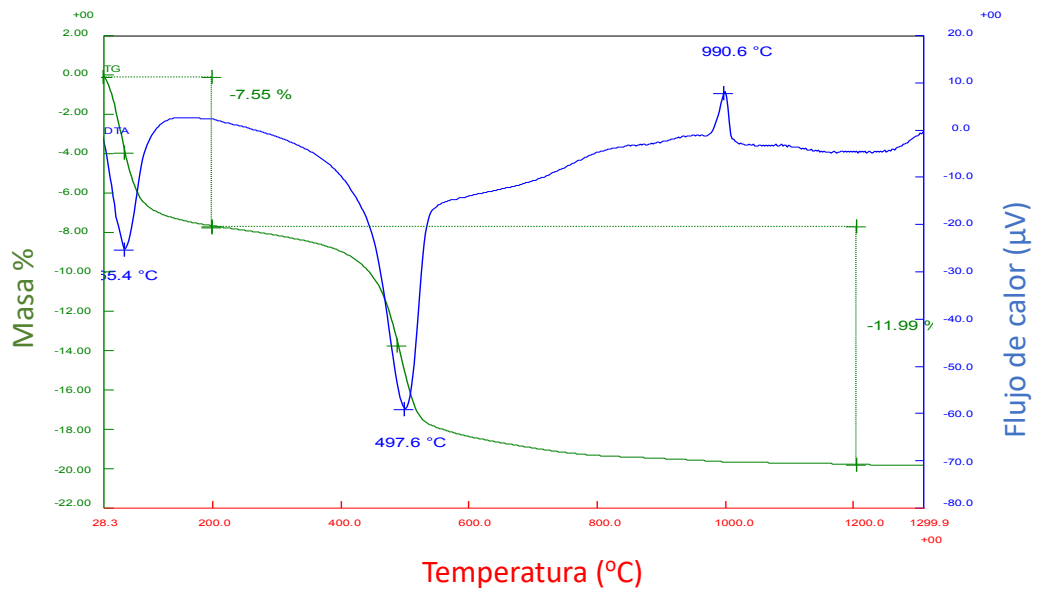


Figura 24. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) de la muestra H10.

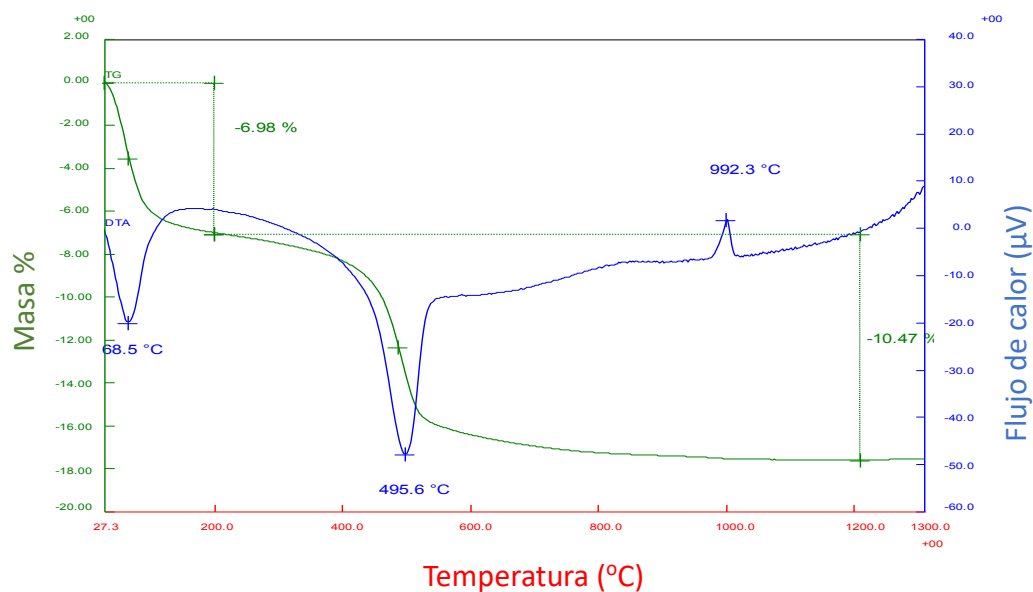


Figura 25. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) de la muestra H300.

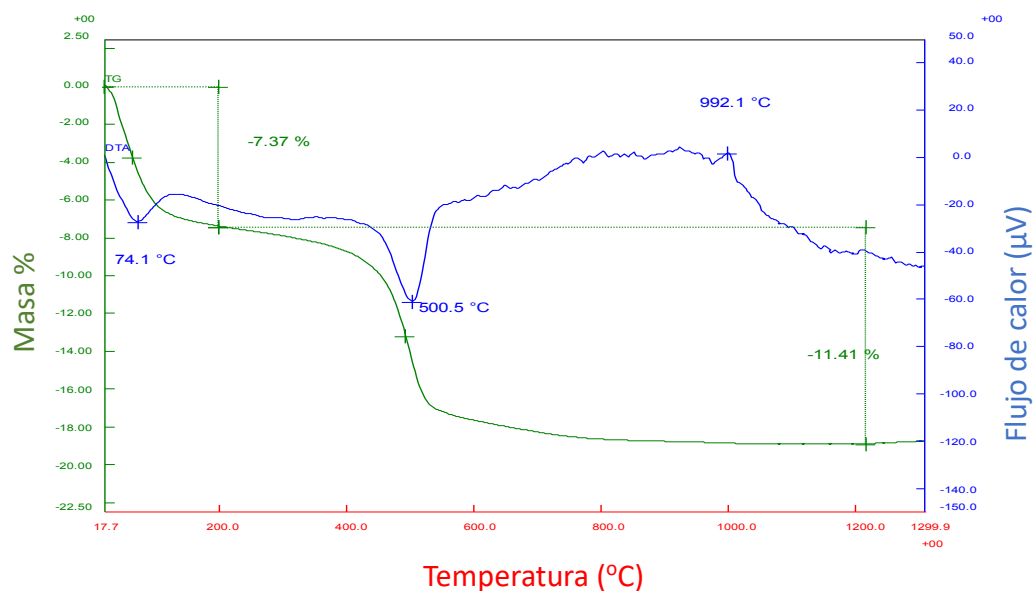


Figura 26. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) de la muestra H24.

6.4. Medidas superficiales

6.4.1. Potencial zeta

Las medidas de potencial zeta dan indicio de importantes modificaciones superficiales realizadas a causa del tratamiento. Como se observa en la figura 27, el potencial z toma valores considerablemente más negativos a mayores tiempos de tratamiento, y en un rango de valores de pH amplio. Las líneas de unión solo están puestas con el objetivo de visualizar mejor los gráficos.

El potencial zeta fue estudiado en el rango de pH de 3 a 12, pero a pH alcalinos todas las muestras tienen la misma tendencia por lo que solo se analizarán valores de pH menores a 7.

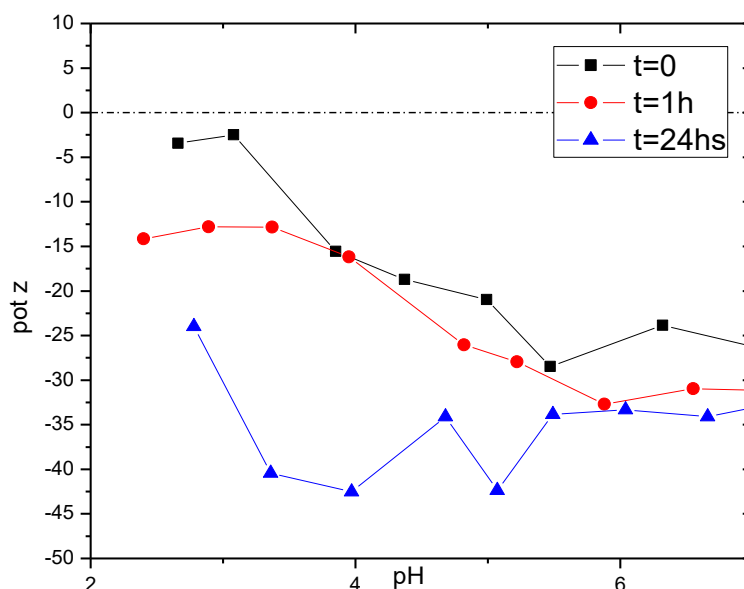


Figura 27. Potencial zeta en función de pH de las muestras H0, H60 y H24.

No se puede observar punto isoeléctrico en el rango de pH estudiado.

El incremento en el valor absoluto del potencial zeta es muy favorable cuando se desea trabajar con suspensiones del nanomaterial, ya que se encuentra relacionado directamente con la estabilidad de la suspensión.

Los cambios químicos relacionados con el descenso del potencial zeta se deben a la desaparición de grupos superficiales protonables luego del tratamiento ácido. Esto se corresponde con lo observado anteriormente por ATD-TG y los resultados que se mostraran a continuación por FTIR.

6.4.2. Espectroscopía de infrarrojo – Reflectancia total atenuada (FTIR - ATR)

Los espectros de las muestras de halloysita con y sin tratamiento ácido se muestran a continuación en la figura 28. Se eligió convenientemente una muestra sin tratamiento ácido y dos muestras con el tratamiento a fin de poder observar cambios fundamentales en la superficie del material y que además puedan justificar el descenso aparente en los valores de potencial z observados.

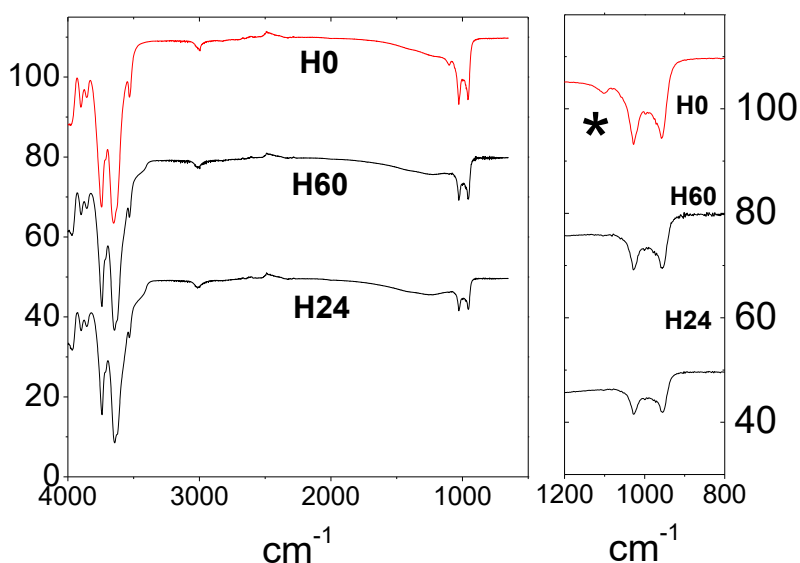


Figura 28. Curvas FTIR-ATR de las muestras H0, H60 y H24.

Las bandas observadas a 3743, 3651 y 3531 cm^{-1} se corresponden con modos de vibración asociados a enlaces O-H.

Las bandas en 1027 cm^{-1} se asocian a vibraciones de estiramiento Si-O-Si.

Las bandas en 958 cm^{-1} corresponden a vibraciones del enlace Al-OH.

La pequeña banda ubicada a 1102 cm^{-1} en el espectro (señalada en la ampliación a la derecha de la imagen con un asterisco) de la muestra H0 desaparece en las muestras tratadas. Esta banda está asociada a vibraciones del enlace Si-OH, lo que sugiere que luego del tratamiento ácido el silicio ya no se encuentra unido a grupos -OH [21].

A pH ácido, los grupos Si-OH actúan como base, protonándose y resultando en Si-OH_2^+ [46] como se indica en la figura 29. Esto explica el comportamiento del potencial zeta a pH bajos, teniendo en cuenta los grupos Si-OH, los cuales al protonarse tienden a aumentar el potencial superficial. Debido al tratamiento, desaparecen los grupos OH y el potencial zeta a pH bajos disminuye por no darse dicha protonación. También es comparable a los resultados observados en ATD-TG.

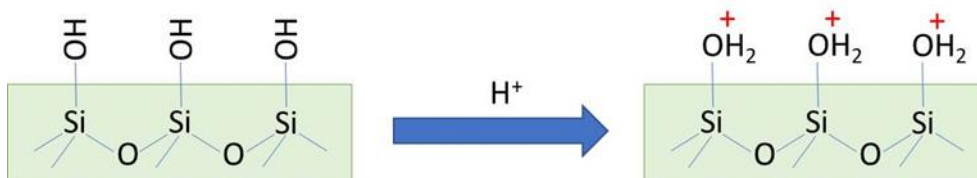


Figura 29. Protonación de grupos -SiOH superficiales en los nanotubos de halloysita.

7. Conclusiones

- Se logró caracterizar el material de partida y post-tratamiento comparando y analizando los datos de las distintas técnicas empleadas. Encontrándose una elevada resistencia del material estudiado al tratamiento químico sulfo-nítrico, con ácidos usados sin diluir.
- Todos los cambios observados a causa del tratamiento ácido fueron prácticamente imperceptibles en tiempos inferiores a las 24 hs. debido a la alta resistencia de la halloysita.
- Es muy probable que esta alta resistencia de la halloysita sea debido a dos factores: el diámetro interno de los nanotubos y la cantidad de agua usada en el tratamiento químico.
- Se observó una leve disolución selectiva del aluminio del sistema, preferencialmente hacia las puntas. Esto es de gran importancia para programar estrategias de diseño del material.
- Se mantiene la integridad estructural general del nanotubo. Pero hay cambios morfológicos apreciables en las puntas de los mismos.
- No se producen modificaciones de fase por el tratamiento ácido.
- El material sufrió modificaciones en sus propiedades fisicoquímicas que cambian el potencial de superficie de los nanotubos medido a pH bajos.

8. Referencias bibliográficas

- [1] P. Berthier, Analyse de l'halloysite, *Ann. Chim. Phys.* 32 (1826) 332–335.
- [2] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects, *Applied Clay Science*. 112–113 (2015) 75–93.
doi:10.1016/j.clay.2015.05.001.
- [3] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals – a review, *Clay Minerals*. 40 (2005) 383–426.
doi:10.1180/0009855054040180.
- [4] T. Gaaz, A. Sulong, M. Akhtar, A. Kadhum, A. Mohamad, A. Al-Amiery, Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites, *Molecules*. 20 (2015) 22833–22847.
doi:10.3390/molecules201219884.
- [5] P. Pasbakhsh, G.J. Churchman, J.L. Keeling, Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers, *Applied Clay Science*. 74 (2013) 47–57.
doi:10.1016/j.clay.2012.06.014.
- [6] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E.R. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane, *The Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 15742–15751. doi:10.1021/jp805657t.
- [7] W. Yuan, C. Deng, H. Zhu, J. Li, Preparation of zirconium titanate ceramics by alloy oxidation method, *Advanced Materials Research*. 634–638 (2013) 2402–2405. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.2402.
- [8] T.F. Bates, F.A. Hildebrand, A. Swineford, Morphology and structure of endellite and halloysite, *Am. Mineral*. 35 (1950) 463–484.
- [9] M. Du, B. Guo, D. Jia, Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review, *Polymer International*. (2010) n/a-n/a.
doi:10.1002/pi.2754.
- [10] Y.M. Lvov, D.G. Shchukin, H. Möhwald, R.R. Price, Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents, *ACS Nano*. 2 (2008) 814–820. doi:10.1021/nn800259q.
- [11] G.J. Churchman, T.J. Davy, L.A.G. Aylmore, R.J. Gilkes, P.G. Self, Characteristics of fine pores in some halloysites, *Clay Minerals*. 30 (1995) 89–98.

- [12] H.H.P. Yiu, C.H. Botting, N.P. Botting, P.A. Wright, Size selective protein adsorption on thiol-functionalised SBA-15 mesoporous molecular sieve, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 3 (2001) 2983–2985. doi:10.1039/b104729a.
- [13] V. Vergaro, E. Abdullayev, Y.M. Lvov, A. Zeitoun, R. Cingolani, R. Rinaldi, S. Leporatti, Cytocompatibility and Uptake of Halloysite Clay Nanotubes, *Biomacromolecules*. 11 (2010) 820–826. doi:10.1021/bm9014446.
- [14] R.R. Price, B.P. Gaber, Y. Lvov, In-vitro release characteristics of tetracycline HC1, khellin and nicotinamide adenine dinucleotide from halloysite; a cylindrical mineral, *Journal of Microencapsulation*. 18 (2001) 713–722. doi:10.1080/02652040010019532.
- [15] M. Du, B. Guo, D. Jia, Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly(propylene), *European Polymer Journal*. 42 (2006) 1362–1369. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.12.006.
- [16] P. Yuan, D. Tan, F. Nnabi-Bergaya, W. Yan, M. Fan, D. Liu, H. He, Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating, *Clays and Clay Minerals*. 60 (2012) 561–573. doi:10.1346/CCMN.2012.0600602.
- [17] C.E. White, J.L. Provis, D.P. Riley, T. Proffen, L.M. Perander, D. Van, Characterisation and description of the structure of metakaolin by total scattering, density functional theory, and X-ray spectroscopy, in: 2012: pp. 1426–1432.
- [18] D. Papoulis, P. Tsoilis-Katagas, A.G. Kalampounias, B. Tsikouras, Progressive formation of halloysite from the hydrothermal alteration of biotite and the formation mechanisms of anatase in altered volcanic rocks from limnos island, northeast aegean sea, greece, *Clays and Clay Minerals*. 57 (2009) 566–577. doi:10.1346/CCMN.2009.0570505.
- [19] P. Adamo, P. Violante, M.J. Wilson, Tubular and spheroidal halloysite in pyroclastic deposits in the area of the Roccamonfina volcano (Southern Italy), *Geoderma*. 99 (2001) 295–316. doi:10.1016/S0016-7061(00)00076-8.
- [20] B. Singh, R.J. Gilkes, An electron optical investigation of the alteration of kaolinite to halloysite, *Clays and Clay Minerals*. 40 (1992) 212–229. doi:10.1346/CCMN.1992.0400211.
- [21] T.S. Gaaz, A.B. Sulong, A.A.H. Kadhum, M.H. Nassir, A.A. Al-Amiery, Impact of sulfuric acid treatment of halloysite on physico-chemic property modification, *Materials*. 9 (2016) 620.

- [22] N. Frini-Srasra, E. Srasra, Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 44 (2008) 43–49. doi:10.3103/S1068375508010092.
- [23] J.U. Kennedy Oubagaranadin, Z.V.P. Murthy, Characterization and use of acid-activated montmorillonite-illite type of clay for lead(II) removal, *AIChE Journal*. (2010) NA-NA. doi:10.1002/aic.12164.
- [24] J. Zhang, Q. Wang, H. Chen, A. Wang, XRF and nitrogen adsorption studies of acid-activated palygorskite, *Clay Minerals*. 45 (2010) 145–156. doi:10.1180/claymin.2010.045.2.145.
- [25] S.W. Bailey, Halloysite - a critical assessment, *Sciences Geologiques - Memoire*. 86 (1990) 89–98.
- [26] B. Singh, Why does halloysite roll? - A new model, *Clays and Clay Minerals*. 44 (1996) 191–196. doi:10.1346/CCMN.1996.0440204.
- [27] B. Singh, I.D.R. Mackinnon, Experimental transformation of kaolinite to halloysite, *Clays and Clay Minerals*. 44 (1996) 825–834. doi:10.1346/CCMN.1996.0440614.
- [28] J.E.F.C. Gardolinski, G. Lagaly, Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination, *Clay Minerals*. 40 (2005) 547–556. doi:10.1180/0009855054040191.
- [29] Y. Kuroda, K. Ito, K. Itabashi, K. Kuroda, One-Step Exfoliation of Kaolinites and Their Transformation into Nanoscrolls, *Langmuir*. 27 (2011) 2028–2035. doi:10.1021/la1047134.
- [30] J. Matusik, A. Gawęł, E. Bielańska, W. Osuch, K. Bahrnowski, The effect of structural order on nanotubes derived from Kaolin-group minerals, *Clays and Clay Minerals*. 57 (2009) 452–464. doi:10.1346/CCMN.2009.0570406.
- [31] Y. Kuroda, K. Ito, K. Itabashi, K. Kuroda, One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls, *Langmuir*. 27 (2011) 2028–2035. doi:10.1021/la1047134.
- [32] G. Bhushan Mitra, Spiral Structure of 7 Å Halloysite: Mathematical Models, 2013. doi:10.1346/CCMN.2013.0610602.
- [33] N. Kohyama, K. Fukushima, A. Fukami, Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell, *Clays and Clay Minerals*. 26 (1978) 25–40.
- [34] P. Liu, Polymer modified clay minerals: A review, *Applied Clay Science*. 38 (2007) 64–76. doi:10.1016/j.clay.2007.01.004.
- [35] J. Forsgren, E. Jämstorp, S. Bredenberg, H. Engqvist, M. Strømme, A ceramic drug delivery vehicle for oral administration of highly potent opioids, *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 99 (2010) 219–226. doi:10.1002/jps.21814.

- [36] Y.L. Bruni, Compositos del sistema ZrO_2 -CaO- Al_2O_3 obtenidos por reacción-sinterización de zirconia y cemento de alta alúmina, Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, 2014. <http://hdl.handle.net/10915/34891> (accessed October 3, 2018).
- [37] M. Gamba, Montmorillonitas modificadas para la retención de pesticidas poscosecha (imazalil y tiabendazol), Tesis, Facultad de Ciencias Exactas, 2017. <http://hdl.handle.net/10915/60347> (accessed October 6, 2018).
- [38] Booth, R.F.N., Procesamiento y caracterización de materiales cerámicos refractarios del sistema ZrO_2 -CaO-MgO-SiO₂, UNLP, 2017.
- [39] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy, Springer US, Boston, MA, 2009. doi:10.1007/978-0-387-76501-3.
- [40] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, Physics and chemistry of interfaces, John Wiley & Sons, 2006.
- [41] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded, CRC press, 1997.
- [42] M.A. Mohamed, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, in: Membrane Characterization, Elsevier, 2017: pp. 3–29. doi:10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2.
- [43] B.C. Smith, Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy, CRC press, 2011.
- [44] A.-B. Zhang, L. Pan, H.-Y. Zhang, S.-T. Liu, Y. Ye, M.-S. Xia, X.-G. Chen, Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 396 (2012) 182–188. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.12.067.
- [45] E. Bujold, S. Roberge, Y. Lacasse, M. Bureau, F. Audibert, S. Marcoux, J.-C. Forest, Y. Giguère, Prevention of Preeclampsia and Intrauterine Growth Restriction With Aspirin Started in Early Pregnancy: A Meta-Analysis, Obstetrics & Gynecology. 116 (2010) 402–414. doi:10.1097/AOG.0b013e3181e9322a.
- [46] L.M. Usuga-Manco, A. López-Valdivieso, M.O. Bustamante-Rúa, Estudio de la hidrofobicidad de la caolinita de La Unión, Antioquia, TecnoLógicas. 18 (2015) 71. doi:10.22430/22565337.184.